

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A) 昭61-197463

⑯ Int.CI.

C 04 B 35/00  
A 61 K 6/02  
A 61 L 27/00

識別記号

厅内整理番号

7412-4G  
7166-4C  
F-6779-4C

⑯ 公開 昭和61年(1986)9月1日  
審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑰ 発明の名称 生体用リン酸カルシウム系焼結体

⑰ 特 願 昭60-39989

⑰ 出 願 昭60(1985)2月27日

⑰ 発明者 渡辺 明	岡山市四御神102番地の12
⑰ 発明者 武内 祥光	備前市浦伊部1099番地の8
⑰ 発明者 木原 誠治	備前市西片上331番地の4
⑰ 発明者 光藤 誠	岡山県赤磐郡熊山町桜が丘東6丁目6番地の200
⑰ 発明者 難波 茂雄	備前市浦伊部783番地
⑰ 発明者 今田 幸生	備前市浦伊部783番地
⑰ 出願人 九州耐火煉瓦株式会社	備前市浦伊部1175番地

明細書

1. 発明の名称

生体用リン酸カルシウム系焼結体

2. 特許請求の範囲

リン酸カルシウム系焼結体が、カルシウムのリンに対する原子比 Ca/P が 0.35~1.7 の範囲のリン酸カルシウム組成物 100重量部に対し希土類酸化物を 0.05~10重量部含有するリン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラスを焼結助剤として、リン酸カルシウム系結晶体 100 重量部に 0.1~25重量部添加して加熱焼結させたものであることを特徴とする生体用リン酸カルシウム系焼結体

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は歯科材料や人工骨材料等の医用材料として最適であるリン酸カルシウム系結晶の焼結体に関するものである。

(従来の技術)

近年セラミックの応用範囲の拡大は目ざましく

医用分野にまで適用が及んでおり、従来は金属、プラスチックが主に使用されて来た医用材料、例えば人工歯根等へもセラミックの応用が試みられている。

生体用セラミックスとしてはアルミナやカーボンなど種々のものが発表されているが、リン酸カルシウム系材料が生体親和性の観点から優れており、注目を集めている。

(発明が解決しようとする問題)

一般にリン酸カルシウム系材料の中、ヒドロキシアバタイトやリン酸三カルシウムなどは粉末状の結晶体を加圧成形した後高温で焼結させる方法によって製造されている。

ヒドロキシアバタイトやリン酸三カルシウムなどの粉末のみを焼結させる場合においては、高強度を得るために焼結度の高い製品とする必要上、かなり高温で焼成せねばならない。ところが高温で熱処理をすると、焼結と同時に粒成長が起こり結晶子の大きさが粗大化したり、ヒドロキシアバタイトの場合には脱水してリン酸三カルシウムと

なってしまったり、またリン酸三カルシウムの場合にはその結晶が $\beta$ 型から $\alpha$ 型に転移するなどして、物性的に劣る焼結体となってしまったりする欠点がある。

そのため低温で高強度な焼結体を製造するためにはホットプレスやホットアイソタティックプレスなどの複雑な製造手段を用いなければならなく、どうしても製品が高価格となることが避けられなかった。

#### [問題点を解決するための手段]

本発明においてはヒドロキシアバタイトやリン酸三カルシウムなどのリン酸カルシウム系材料の焼結に際して、希土類酸化物を含有したリン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラスを焼結助剤として添加することによって、高密度、高強度のヒドロキシアバタイトやリン酸三カルシウムなどのリン酸カルシウム系結晶体材料の焼結体を容易に、しかも通常の大気圧下における焼結によって得るものである。

#### [作用]

本発明において添加された希土類含有リン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラスはヒドロキシアバタイトやリン酸三カルシウムなどと比べると低い融点を持っている。従って、ヒドロキシアバタイトやリン酸三カルシウム自身が焼結して直接結合を生成するよりもはるかに低い温度で融解し、粘性の小さい融液となり、ヒドロキシアバタイトやリン酸三カルシウムの粒子間に浸透し、強固な結合を生成する。そのためヒドロキシアバタイトやリン酸三カルシウムを低い温度で緻密に焼結させることができ、しかも、その粒成長を抑制することが可能となる。

本発明においては、焼結助剤であるリン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラスに希土類酸化物が含有されているが、この希土類酸化物はヒドロキシアバタイトやリン酸三カルシウムとの濡れを良くして、リン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラスの焼結助剤としての働きを助長する。

さらに、この希土類酸化物はヒドロキシアバタイトやリン酸三カルシウムの粒成長を抑制して、焼結体の強度向上の作用をすると同時に、最終的にはリン酸カルシウム系結晶化ガラスとなる焼結助剤の結晶化の際の結晶核形成剤およびリン酸カルシウム結晶の粒成長をも妨げ、結合部の強度向上にも役立つのである。

このように本発明における希土類含有リン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラスは得られた焼結体の焼結度を高めながら、しかも結晶粒子の大きさはほとんど増大しないので、例えば、沈澱法などによって合成されたヒドロキシアバタイトやリン酸三カルシウムなどの非常に微細な結晶粒子よりもなるものを原料とすれば、緻密で、しかも微細な結晶粒より構成された高強度なヒドロキシアバタイトセラミックスやリン酸三カルシウムセラミックスなどを工業的規模で安価に製造することが可能となる。

#### [発明の構成]

本発明の焼結体の焼結助剤となる希土類含有リ

ン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラスの出発原料は酸化カルシウムあるいは水酸化カルジウム、炭酸カルシウム、酢酸カルシウムなど焼成によって $\text{CaO}$ を生成するカルシウム含有化合物と、リン酸、ポリリン酸など同じく焼成によってリンの酸化物を生成するリン含有化合物が用いられる。またリン酸カルシウムやアバタイト類など、あるいは他の用途に使用されたリン酸カルシウム層なども使用出来る。

一方、希土類は酸化物のほかに炭酸塩、水酸化物、硝酸塩など、これも焼成によって酸化物となる化合物が用いられる。希土類は1種あるいは2種以上混合して用いられるが、その中にはイットリウム、ランタン、セリウムが含まれることが望ましい。

カルシウム含有化合物、リン含有化合物及び希土類化合物のそれぞれ1種あるいは2種以上を選び、その組成をカルシウムのリンに対する原子比 $\text{Ca}/\text{P}$ で0.35~1.7の範囲となるようにし、また希土類化合物はリン酸カルシウム100重量部に対

して酸化物に換算して0.05~10重量部となるようする。

この原子比Ca/Pが1.7以上では溶融温度が高くなり、かつガラス化しない。逆に原子比が0.35以下では溶融温度が低下すると同時にガラス化も容易になるが、結晶化処理が難しくなり、かつ過剰のリン酸が遊離して化学的に不安定となり好ましくない。また、希土類酸化物の含有量が0.05重量部未満では添加効果に乏しく、10重量部以上では添加量の割には効果が増大せず、かつ溶融温度が上昇して好ましくない。

原料配合は秤量後よく混合し、容器に入れ900°C以上、好ましくは1000~1600°Cに加熱して溶融する。溶融は1700°C以上となるとリン成分の蒸発が始まるので注意が必要である。

溶融終了後冷却ガラス化する。このガラスをそのまま焼結助剤として使用することもできるし、このガラス質の材料に適切な熱処理を加えて結晶化ガラス質としたものも焼結助剤として使用することができる。ガラスの結晶化は電気炉などの適

当な加熱装置中で融点以下の温度で、好ましくは600~1000°Cで行なう。

次に、焼結体の製造方法について述べる。

焼結体の原料であるリン酸カルシウム系結晶体はヒドロキシアバタイトやリン酸三カルシウムのような融点の高い結晶体が適している。その製造法については特に限定はされないが、沈殿法で合成されたものは粒子が微細であり特に好ましい。

この結晶体を粉碎したもの100重量部に対し、前述のリン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラス微粉碎物を0.1~25重量部を加える。この添加量が0.1重量部以下では添加による焼結性の向上が期待されず、25重量部以上では焼結体の特性に結合部の性質が強く現れ過ぎて、ヒドロキシアバタイトやリン酸三カルシウムなどの特性が発揮できない。

上記混合物に水あるいはデキストリン、CMCやPVAなどの成形助剤水溶液を加え、よく混練した後成形する。この成形法は通常行なわれている圧縮成形やラバープレスのような一般の常温で

の成形方法が用いられ、ホットプレスのような特殊な高温における方法などは必要としない。

次いで、成形体は電気炉などの適当な焼成装置中で900~1500°C、0~5hr焼成することによって本発明の焼結体となる。

#### (実施例)

##### 実施例 1

カルシウムのリンに対する原子比Ca/Pが0.55となるように秤量した炭酸カルシウム粉末および正リン酸に、リン酸カルシウムに換算して100重量部に硝酸イットリウムを $\text{Y}_2\text{O}_3$ に換算して5重量部となるように秤量添加し、よく混練後1300°C、1hr溶融、急冷してガラス化した。

次いで、沈殿法で得た平均粒径0.5μmのリン酸三カルシウム100重量部に前記イットリウム含有リン酸カルシウム系ガラスを5重量部添加し、湿式法でよく混合した。これを110°Cで3hr乾燥した後、ラバープレスを用いて1500kg/cm<sup>2</sup>の圧力を30φ×80mmの円柱状に成形した後1300°C、1hr焼成して焼結させた。

得られた焼結体は焼結度が99.8%と非常に緻密であり、3点曲げ強さは255MPaと極めて高い値を示した。またSEMによって破断面の組織を観察したところ、1μm以下の微細な粒子から構成されており、粒子の成長が良く抑制されていることが判明した。

##### 比較例 1

実施例1と同じリン酸三カルシウム粒子のみをラバープレスを用い、2000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で実施例1と同形状に成形し、1450°Cで3hr焼成し焼結させた。

得られた焼結体は焼結度が94%しかなく、かなり気孔の残留した組織であった。その3点曲げ強さはわずか86MPaと実施例1と比較して低い値となり、SEM観察では10~15μmの粗大な粒子や気孔の存在が認められ、これが強度の低下を招いたものと考えられた。

#### 〔発明の効果〕

実施例にみられるように、本発明のリン酸カルシウム系焼結体は焼結助剤として希土類を含有し

たリン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラスを使用することにより、低い成形圧力と低い焼結温度でも、より高い焼結度を持った、緻密で高強度な焼結体を得ることができ、しかも焼結に際しては低温のため粒成長がさえられ、これによっても高強度が得られる理由となっている。

特許出願人  
九州耐火煉瓦株式会社